

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 787 750 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
06.08.1997 Patentblatt 1997/32

(21) Anmeldenummer: 97100710.9

(22) Anmeldetag: 17.01.1997

(51) Int. Cl.⁶: C08F 210/00, C08K 3/00,
C08K 3/28, C08K 3/30,
C08K 3/32, C08F 8/50,
C08J 3/24, C08J 5/18,
C09D 123/00, C08J 9/00

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: 01.02.1996 DE 19603600
01.02.1996 DE 19603439
01.02.1996 DE 19603438

(71) Anmelder: PCD-Polymere Gesellschaft m.b.H.
A-4021 Linz (AT)

(72) Erfinder:
• Rätzsch, Manfred, Prof. Dr.
4202 Kirchschlag (AT)
• Hesse, Achim, Dr.
4020 Linz (AT)

• Bucka, Hartmut
4622 Eggendorf (AT)
• Reichelt, Norbert, Dr.
4501 Neuhausen (AT)
• Panzer, Ulf, Dr.
4320 Perg (AT)
• Bühler, Konrad, Dr.
06618 Pödelst (AT)

(74) Vertreter: Schinke, Herbert, Dr. Dr.,
Patentanwaltskanzlei
LEUPATENT,
Am Haupttor Bau 24
06236 Leuna (DE)

(54) Strukturisomere Poly(alkylethylene)

(57) Strukturisomere Poly(alkylethylene) mit H - und Y - Struktur, polymeren Brückensegmenten und einem ψ - Index von $2 \cdot 10^{-3}$ bis $8 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol · grd) besitzen eine herabgesetzte Instabilität der Schmelze und günstigere Verarbeitungseigenschaften.

Die Herstellung der strukturisomeren Poly(alkylethylene) mit H - und Y - Struktur erfolgt nach einem Bestrahlungsverfahren, einem Schmelzereaktionsverfahren oder nach einem Festphasenreaktionsverfahren durch Umsetzung von Poly(alkylethylenen) mit 0,05 bis 5 Masse% mono-, di- und polyfunktionellen Monomeren, gegebenenfalls in Gegenwart von Peroxiden.

Die strukturisomeren Poly(alkylethylene) sind zur Herstellung von Folien, Platten, Beschichtungen, Rohren, Hohlkörpern und Schaumstoffen geeignet.

EP 0 787 750 A2

Beschreibung

Im Gegensatz zu Polyethylen besitzen Poly(alkylethylene) bei der thermoplastischen Verarbeitung eine Reihe von Nachteilen wie eine erhöhte Instabilität der Schmelze und dem damit verbundenen kleineren Verarbeitungsfenster. Nichtmodifizierte Poly(alkylethylene) lassen gegenüber Polyethylen nur eine bedeutend niedrigere Verarbeitungsgeschwindigkeit zu.

Poly(ethylethylene) verbesserter Verarbeitbarkeit werden durch Synthese von Poly(ethylethylen-co-ethylen)-Copolymeren (Natta, G., J. Polymer Sci. 51 (1961), 387 - 398; Chim. Ind. (Milano) 41 (1959), 764; Yu. T., J. Plastic Film Sheeting 10 (1994) 1, 539 - 564) sowie durch Pfropfung mit Styren, Vinylchlorid [Natta, Polymer Sci. 34 (1959), 685-698] oder Acrylnitril (U.S. 3141862) erzielt. Günstigere Verarbeitungseigenschaften besitzen ebenfalls Blends Poly(ethylethylen)/Polyethylen (Hwo, C., J. Plast. Film Sheeting 3 (1987), 245-260; Kishore, K., Polymer 27 (1986), 337 - 343).

Weiterhin ist bekannt, die Instabilität von Poly(methylethylen)-Schmelzen durch Zusätze von Polyethylen (Ramsteiner, F., Polymer 24 (1983), 365-370), Polyethylen/Poly(ethylen-co-methylethylen)-Mischungen (Wasiak, A., ANTEC 1992, 1265-1266) oder Poly(ethylen-co-acetoxyethylen) (Gupta, A., J. appl. Polymer Sci. 46 (1992), 281-293) herabzusetzen. Eine Vergrößerung des Verarbeitungsfensters von Poly(methylethylen) wird ebenfalls durch Behandlung des Pulvers in fester Phase mit ionisierender Strahlung (EP 190889), Peroxiden (EP 384431) oder Monomer/Peroxid-Mischungen (EP 437808) bewirkt. Eine Behandlung von Poly(methylethylen)/Polyethylen-Schmelzen mit Peroxiden (Xanthos, M., Adv. Polym. Techn. 11 (1992) 4, 295 - 304) ist ebenfalls bekannt.

Bekannte Verfahren zur Herabsetzung der Schmelzeinstabilität von Poly(isobutylethylen) sind die Synthese von Poly(isobutylethylen-co-ethylen)-Copolymeren (Yu, T., J. Plast. Film Sheeting 10 (1994) 1, 539-564), Poly(isobutylethylen-co-hexylethylen)-Copolymeren und Poly(isobutylethylen-co-hexadecylethylen)-Copolymeren (Campbell, J. appl. Polymer Sci. 5 (1961) 4, 184 - 190; Hambling, J., Rubber Plast. Age 49 (1968) 3, 224-227), von Poly(isobutylethylen-co-phenylethylen)-Copolymeren (Krenzel, V., Plast. Massy (1972) 3, 57 - 59; Kissin, Y., Eur. Polymer J. 8 (1972) 3, 487-499) sowie die Synthese von Poly(isobutylethylen-g-phenylethylen)-Pfropfcopolymeren (Wilson, J., J. macromol. Sci. A6 (1972) 2, 391 - 402).

Bekannt ist ebenfalls die Vernetzung von Poly(methylethylen-co-ethylen), Poly(methylethylen) sowie von Poly(acetylene-co-ethylen) durch Bestrahlung zur Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit und des Modus (N. Brooks, J. Irradiation Techn. 1 (1983) 3, 237-257). Weiterhin liegen Untersuchungen zur Sorption von Monomeren in pulverförmigen Poly(alkylethylenen) vor [Rätzsch, M., Angew. Makromol. Chemie 229 (1995), 145-158].

Von Nachteil bei diesen Verfahren ist, daß die günstigen Werkstoffeigenschaften von Poly(alkylethylenen) wie Wärmeformbeständigkeit, Transparenz und Modul durch den hohen Anteil der Modifizierungskomponenten bei Copolymerisation, Pfropfung und Legierung herabgesetzt werden.

Der Erfindung liegt daher das Problem zugrunde, die Verarbeitungseigenschaften von Poly(alkylethylenen) unter Erhalt der günstigen Werkstoffeigenschaften der Poly(alkylethylene) zu verbessern. Dieses Problem wurde überraschenderweise durch Strukturisomerisierung von Poly(alkylethylenen) gelöst, bei der Poly(alkylethylene) unterschiedlicher Kettenlänge durch polymere Brückensegmente zu strukturisomeren Poly(alkylethylenen) mit H- und Y-Struktur verknüpft werden.

Für eine Charakterisierung des Verarbeitungsverhaltens von Poly(alkylethylenen) hat sich der ψ -Index als geeignetes Kriterium erwiesen:

$$\psi = T_m \cdot \Delta H_m \cdot \beta \cdot \zeta \cdot T_g^{-1} \text{ (kJ/mol} \cdot \text{grad)}$$

T_m = Schmelztemperatur (K)

ΔH_m = Schmelzwärme (kJ/mol)

β = linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient bei 25°C (1/grad)

ζ = Schwellwert

T_g = Glasstemperatur (K)

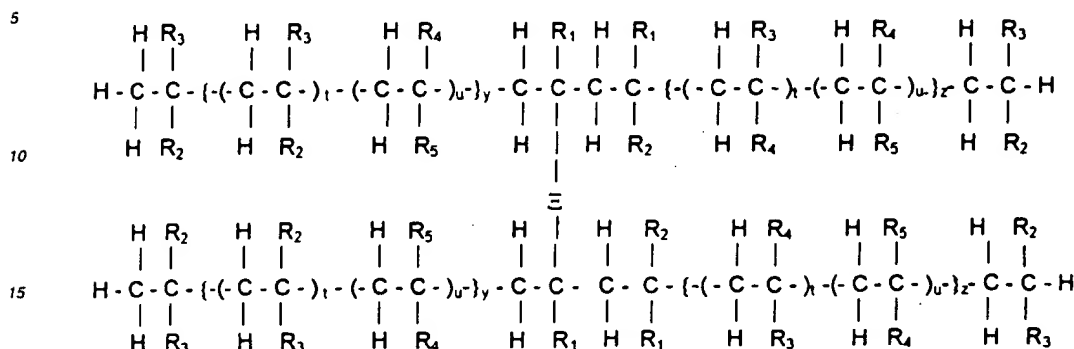
Die Ermittlung der Schmelztemperatur T_m (K) und Schmelzwärme ΔH_m (kJ/mol) erfolgt nach DIN 51004 oder ISO 3146. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient β (1/grad) bei 25°C wird nach DIN 53752 bestimmt. Der Schwellwert ζ wird bei der MFI-Bestimmung nach ISO 1131 durch Ermittlung des Strangdurchmessers des hergestellten strukturisomeren Polyalkylethylens d_i (mm) sowie des Strangdurchmessers des nichtmodifizierten Polyalkylethylen-Ausgangsprodukts d_A (mm) und Quotientenbildung d_i/d_A bestimmt. Für die Glasstemperatur T_g (K) erfolgt die Bestimmung nach DIN 61006.

Für die Ausgangsprodukte (nichtmodifizierte Polyalkylethylene) können Schmelztemperatur, Glasstemperatur, Schmelzwärme und linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient β aus Tabellenwerken wie Brandrup-Immergut "Polymer Handbook", John Wiley & Sons, New York 1989 (ISBN 0-471-81244-7) entnommen werden.

Erfindungsgemäß besitzen Poly(alkylethylene) mit H- und Y-Struktur und einem ψ -Index von $2 \cdot 10^{-3}$ bis $8 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol · grad) bedeutend günstigere Verarbeitungseigenschaften gegenüber nichtmodifizierten Poly(alkylethylenen).

So liegt der ψ -Wert für Poly(isobutylethylen) bei etwa $1,88 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol \cdot grad) und für Poly(ethylethylen) bei etwa $1,84 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol \cdot grad).

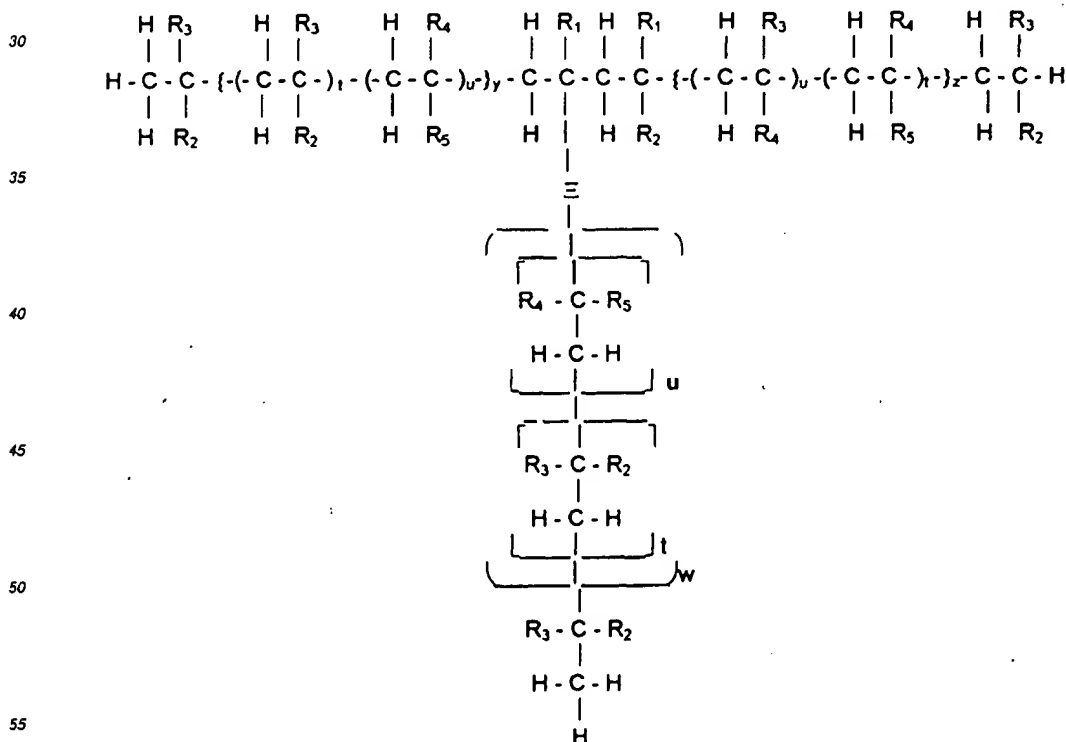
Poly(alkylethylen) mit H-Struktur sind Makromere der Struktur



$R_1 = C_1$ bis C_4 -Alkyl; $R_2 = H$; $t/u = 0,03$ bis 30 ; $R_3 = C_1$ bis C_4 -Alkyl oder H ; $R_4 = H$, C_1 bis C_4 -Alkyl, Halogen oder Aryl, insbesondere Phenyl; $R_5 = H$ oder C_1 bis C_4 -Alkyl; $y+z = 150$ bis 3000

Ξ = Polymere Brückensegmente auf Basis von Acrylsäure, C_4 -bis C_{12} -Acrylsäurederivaten, C_3 -bis C_{21} -Allylverbindungen, C_8 -bis C_{14} -Diacylaten, C_7 -bis C_{16} -Diallylverbindungen, C_4 -bis C_{10} -Dienen, C_9 -bis C_{15} -Dimethacrylaten, C_7 -bis C_{10} -Divinylverbindungen, C_3 -bis C_{16} -Monovinylverbindungen, C_{12} -bis C_{17} -Polyacrylaten, C_{15} -bis C_{21} -Polymethacrylaten, C_9 -bis C_{12} -Triallylverbindungen und/oder Makromere auf Basis von Oligobutadienen, Polysiloxanen und/oder Polyethern

Poly(alkylethylen) mit Y-Struktur sind Makromere der Struktur



$R_1 = C_1$ bis C_4 -Alkyl; $R_2 = H$; $R_3 = C_1$ bis C_4 -Alkyl oder H ; $R_4 = H$, C_1 bis C_4 -Alkyl, Halogen oder Aryl, insbesondere Phenyl; $R_5 = H$ oder C_1 bis C_4 -Alkyl; $y+z = 150$ bis 3000 ; $t/u = 0,03$ bis 30 ; $w = 250$ bis 5000

Ξ = Polymere Brückensegmente Basis von Acrylsäure, C₄- bis C₁₂-Acrylsäurederivaten, C₃- bis C₂₁-Allylverbindungen, C₈- bis C₁₄-Diacyrlaten, C₇- bis C₁₆-Diallylverbindungen, C₄- bis C₁₀-Dienen, C₉- bis C₁₅-Dimethacrylaten, C₇- bis C₁₀-Divinylverbindungen, C₃- bis C₁₆-Monovinylverbindungen, C₁₂- bis C₁₇-Polyacrylaten, C₁₅- bis C₂₁-Polymethacrylaten, C₉- bis C₁₂-Triallylverbindungen und/oder Makromere auf Basis von Oligobutadienen, Polysiloxanen und/oder Polyethern

Der Anteil der polymeren Brückenglieder in den Poly(alkylethylenen) mit H- und Y-Struktur beträgt 0,1 bis 5 Masse%.

Durch die Strukturisomerisierung von Poly(alkylethylenen) zu strukturisomeren Poly(alkylethylenen) mit H- und Y-Struktur wird eine Kettenanordnung in der Schmelze erzielt, die die Schmelzeinstabilität der Poly(alkylethylene) stark herabsetzt.

Bevorzugt werden Poly(alkylethylene) mit H- und Y-Struktur, bei denen R₁ und R₃ durch Ethyl-, Methyl- oder Isobutylgruppen, R₂ und R₅ = -H und R₄ durch Ethyl-, n-Butyl-, Methyl- oder Isobutylgruppen bzw. -H oder -Cl gebildet wird.

Die erfindungsgemäßen Eigenschaften besitzen ebenfalls Mischungen dieser strukturisomeren Poly(alkylethylene). Bevorzugte ψ -Werte liegen bei $2,5 \cdot 10^{-3}$ bis $6 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol.grd).

Geeignete Monovinylverbindungen für die Brückensegmente Ξ sind p-Acetoxy styren, Aminostyren, tert. Butylstyren, Bromstyren, Chlorstyren, Dichlorstyren, m-Diethylaminoethylstyren, Diethylenglycolmonovinylether, Dimethoxystyren, Dimethylstyren, Ethoxystyren, Ethylstyren, Ethylvinylacetat, Ethylvinylether, Ethylvinylpyridin, Fluorstyren, 2-Hydroxybutylstyren, 2-Hydroxypropylstyren, m-Hydroxystyren, Isopropylstyren, Methoxystyren, Methylchlorstyren, alpha-Methylstyren, m-Methylstyren, p-Methylstyren, Methylvinylacetat, Methylvinylether, Methylvinylpyridin, 4-Phenoxystyren, Phenylvinylether, Styren, Trimethoxystyren, Trimethylstyren, Vinylacetat, Vinylacetoxymethylketon, Vinyladipat, 9-Vinylnanthracen, Vinylbenzoat, Vinylbutylether, Vinylbutylketon, Vinylbutyrat, Vinylcarbazol, Vinylcyanoacetat, Vinyldecylether, Vinylether, Vinylethyldiethoxysilan, Vinylethylether, Vinylethylenglycolglycidylether, Vinylethylhexylether, Vinylethylketon, Vinylformat, Vinylfuran, Vinylhexylether, Vinylimidazol, Vinylisobutylether, Vinylisocyanat, Vinylisopropylether, Vinylisopropylketon, Vinylaurat, Vinylmethyldiacetoxysilan, Vinylmethyldiethoxysilan, Vinylmethylether, Vinylmethylketon, Vinylnaphthalin, Vinyloctadecylether, Vinyloctylether, N-Vinylloxazolidon, Vinylpelargonat, o-Vinylphenol, Vinylphenyldimethylsilan, Vinylphenylether, Vinylphenylketon, 5-Vinylpicolin, Vinylpropionat, N-Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, Vinylstearat, Vinytriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyl-tris(trimethoxysiloxy)silan und/oder Vinytrimethylsilan in Anteilen von 1,5 bis 5 Masse%.

Als Divinylverbindungen für die polymere Brückensegmente Ξ sind Divinylnilin, m-Divinylbenzen, p-Divinylbenzen, Diethylenglycoldivinylether, Divinylpentan, Divinylpropan und/oder 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan in Anteilen von 0,1 bis 2 Masse% geeignet.

Polymere Brückensegmente Ξ auf Basis von Allylverbindungen bestehen aus Monomereinheiten wie Allylacetat, Allylacrylat, Allylalkohol, Allylbenzen, Allylbenzylether, 3-Allyl-1-buten, Allylbutylether, Allylcyanurat, Allylcyclohexan, Allyldiethylketon, 4-Allyl-2,6-dimethoxyphenol, Allyldimethylchloresilan, Allylepoxypolyether, Allylethylether, Allylglycidylether, Allylglycidylhexylhydrophthalat, Allylglycidylphthalat, Allylheptanoat, Allylhexanoat, Allylmethacrylat, Allylmethoxyphenol, Allylmethylether, Allylmethylmaleat, Allyloxy-2,3-propandiol, N-Allylstearamid, Allyltolyether, Allyltrichloresilan, Allyltriethoxysilan, Allyltrimethoxysilan, Allyltrimethylsilan, Allyltriphenylsilan und/oder Allylvinylether in Anteilen von 0,2 bis 4,5 Masse%, bezogen auf die erfindungsgemäßen Poly(alkylethylene) mit H- und Y-Struktur.

Geeignete Diacrylate oder Dimethacrylate für die polymeren Brückensegmente Ξ sind Ethylenglycoldiacrylat, Propylenglycoldiacrylat, Trimethylenglycoldiacrylat, Butylenglycoldiacrylat, Pentandiolacrylat, Hexandiolacrylat, Octandiolacrylat, Diglycoldiacrylat und/oder Triglycoldiacrylat bzw. Dimethacrylate wie Ethylenglycoldimethacrylat, Propylenglycoldimethacrylat, Trimethylenglycoldimethacrylat, Butylenglycoldimethacrylat, Pentandiolacrylat, Hexandiolacrylat, Octandiolacrylat, Diglycoldimethacrylat und/oder Triglycoldimethacrylat in Anteilen von 0,1 bis 1,6 Masse%.

Als Polyacrylate für die polymeren Brückensegmente Ξ sind Glycerintriacrylat, Trimethylolpropantriacrylat und/oder Pentaerythritetraacrylat in Anteilen von 0,1 bis 1,2 Masse% geeignet.

Neben polymeren Brückensegmenten Ξ auf Basis von Acrylsäure haben bevorzugt polymere Brückensegmente Ξ Acrylsäurederivate wie Acrylamid, Acrylnitril, Benzylacrylat, Butylacrylat, Cyclohexylacrylat, N,N-Dimethylacrylamid, Dodecylacrylat, Ethylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethoxyethylacrylat, Glycidylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Isopropylacrylat, 2-Methoxyethylacrylat, 4-Methoxybenzylacrylat, Methylacrylat, Natriumacrylat, N-tert.butoxycarbonyl-2-aminoethylacrylat, Octylacrylat, Phenylmethylacrylat, Phenylacrylat, n-Propylacrylat und/oder Tetrahydrofurfurylacrylat in Anteilen von 0,2 bis 1,8 Masse%, bezogen auf die erfindungsgemäßen Poly(alkylethylene) mit H- und Y-Struktur, als Basis.

Als Diallylverbindungen für die polymeren Brückensegmente Ξ sind Diallyldimethylsilan, Diallyl(2-hydroxy-3-phenoxypropyl)isocyanurat, Diallylcyanurat, Diallylcyclohexylisocyanurat, Diallylcyanamid, Diallylmalolat, Diallylmelamin, Diallylphthalat und/oder N,N'-Diallylweinsäurediamid in Anteilen von 0,2 bis 1,8 Masse% geeignet.

Polymere Brückensegmente Ξ auf Basis von Dienen bestehen aus Monomereinheiten wie Butadien, Butadien-1-carbonsäure, Chloropren, Cyclohexadien-1,3, Cyclohexadien-1,5, Cyclopentadien, 2,3-Dimethylbutadien, 1-Ethoxybutadien, 1,4-Heptadien, 1,4-Hexadien, 1,6-Hexadien, Isopren, Norbornadien, und/oder 1,4-Pentadien in Anteilen von 0,1

bis 1,6 Masse % , bezogen auf die erfindungsgemäßen Poly(alkylethylene) mit H- und Y-Struktur.

Bevorzugte polymere Brückensegmente Ξ auf Basis von Polymethacrylaten bestehen aus Monomereinheiten wie Glycerintrimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, und/oder Pentaerythritetramethacrylat in Anteilen von 0,1 bis 1,2 Masse%.

5 Als Triallylverbindungen für polymere Brückensegmente Ξ sind Triallylcitrat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat und/oder Triallylphosphin in Anteilen von 0,1 bis 1,4 Masse% geeignet.

Geeignete Makromere für polymere Brückensegmente Ξ basieren auf Oligobutadienen, Polysiloxanen und/oder Polyethern mit Acryl-, Allyl-, Isocyanat-, Oxazolin- oder Vinylendgruppen, der Masseanteil der Makromeren liegt bei 0,8 bis 5 Masse%, bezogen auf die erfindungsgemäßen Poly(alkylethylene) mit H- und Y-Struktur.

10 Eine verbesserte Verarbeitbarkeit gegenüber nichtmodifizierten Poly(alkylethylenen) besitzen erfindungsgemäß ebenfalls Mischungen aus 3 bis 97% von Poly(alkylethylenen) mit H- und Y-Struktur, 97 bis 3 % nichtmodifizierten Poly(alkylethylenen), 0,001 bis 2,5% Stabilisatoren und gegebenenfalls 0,1 bis 1 % Antistatika, 0,2 bis 3 % Pigmente, 0,05 bis 1 % Nukeierungsmittel, 5 bis 40 % Füllstoffe, 2 bis 20 % Flammschutzmittel und/oder 0,001 bis 1 % Verarbeitungshilfsmitteln; der ψ - Index für diese Mischungen liegt bei $2 \cdot 10^{-3}$ bis $7,8 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol · grad).

15 Als Stabilisatoren werden bevorzugt Mischungen aus 0,01 bis 0,6 Masse% phenolischen Antioxidantien, 0,01 bis 0,6% Verarbeitungss Stabilisatoren auf Basis von Phosphiten , 0,01 bis 0,6 % Hochtemperaturstabilisatoren auf Basis von Disulfiden und Thioäthern und 0,01 bis 0,8 % sterisch gehinderten Aminen (HALS) eingesetzt.

Geeignete phenolische Antioxidantien sind 2-tert. Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-isoamylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-ethylphenol, 2-tert. Butyl-4,6-diisopropylphenol, 2,6-Dicyclopentyl-4-methylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-methoxymethylphenol, 2-tert. Butyl-4,6-dioctadecylphenol, 2,5-Di-tert.butylhydrochinon, 2,6-Di-tert.butyl-4,4-hexadecyloxyphenol, 2,2'-Methylen-bis(6-tert.butyl-4-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert.butyl-2-methylphenol), 3(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäureoctadecylester, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3',5'-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)benzen und/oder Pentaerythritoltetrakis[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)]propionat.

25 Als HALS-Verbindungen sind Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat und/oder Poly-([1,1,3,3,-tetramethylbutyl)-imino] -1,3,5-triazin-2,4,diyl)[2,2,6,6,-tetramethylpiperidyl]-amino]- hexamethylen-4-(2,2,6,6-tetramethyl)piperidyl)-imino] besonders geeignet.

Als Verarbeitungshilfsmittel können Calciumstearat, Magnesiumstearat und/oder Wachse eingesetzt werden.

30 Strukturisomere Poly(alkylethylene) werden erfindungsgemäß entweder nach einem Bestrahlungsverfahren oder nach einem Schmelzereaktionsverfahren oder nach einem Festphasenreaktionsverfahren hergestellt.

Beim Bestrahlungsverfahren werden erfindungsgemäß die pulverförmigen Mischungen aus 95 bis 99,98% Masse% Poly(C₁- bis C₄-alkylethylenen) und 0,02 bis 5 Masse% Acrylsäure, Acrylsäurederivaten, Allylverbindungen, Diacrylaten, Dialylverbindungen, Dienen, Dimethacrylaten, Divinylverbindungen, Makromeren mit Acryl-, Allyl-, Isocyanat-, Oxazolin- oder Vinylendgruppen auf Basis von Oligobutadienen, Polysiloxanen oder Polyethern, Monovinylverbindungen, Polyacrylaten, Polymethacrylaten und/oder Triallylverbindungen in Wirbelschicht, bevorzugt unter inerten Bedingungen, bei 300 bis 500 K, gegebenenfalls in Gegenwart von zusätzlichen üblichen Hilfsstoffen, insbesondere von 0,01 bis 0,6 Masse% phenolischen Antioxidantien, 0,01 bis 0,6 Masse% Hochtemperaturstabilisatoren auf Basis von Disulfiden und Polyäthern, 0,01 bis 0,6 % Verarbeitungss Stabilisatoren auf Basis von Phosphiten und/ oder 0,01 bis 0,8% sterisch gehinderten Aminen (HALS), 0,1 bis 1% Antistatika, 0,2 bis 3% Pigmenten, 0,05 bis 1% Nukeierungsmitteln, 5 bis 40% Füllstoffen, 2 bis 20% Flammschutzmitteln und/oder 0,001 bis 1% Verarbeitungshilfsmitteln

45 a) in einem ersten Reaktionsschritt, bevorzugt in Wirbelschichtreaktoren mit kontinuierlichem Produkteintrag und Produktaustrag, ionisierender Strahlung einer Energie von 150 bis 10000 KeV bei einer Bestrahlungsdosis von 0,5 bis 80 KGy, insbesondere durch Nuklidbestrahlungsanlagen mit Kobalt-60 als Strahlenquellen, durch Elektronenbeschleuniger vom Cockroft-Walton-Typ mit Strahlstromenergien von 300 bis 4500 KeV oder durch Elektronenbeschleuniger vom Linearbeschleunigertyp mit Strahlstromenergien von 1000 bis 10000 KeV, ausgesetzt, und
b) in einem zweiten Reaktionsschritt einer thermischen Behandlung der bestrahlten pulverförmigen Mischungen bei 380 bis 550 K , insbesondere in Extrudern bei Temperaturen im Bereich von 410 bis 550 K und bei Reaktionszeiten von 2 bis 10 Minuten oder in fester Phase bei Temperaturen im Bereich von 380 bis 500 K bei Reaktionszeiten von 5 bis 60 Minuten, unterzogen, wobei vor der thermischen Behandlung gegebenenfalls zusätzlich übliche Stabilisatoren in Konzentrationen von 0,01 bis 0,6% zugesetzt werden können.

50 Beim Schmelzereaktionsverfahren werden erfindungsgemäß Poly(C₁- bis C₄-alkylethylene) durch ein kontinuierliches Verfahren im Extruder, bevorzugt unter inerten Bedingungen,

55 a) in der ersten Reaktionsstufe mit 0,01 bis 3 Masse% Acylperoxiden, Alkylperoxiden, Hydroperoxiden und/oder Perestern, die entweder im Innenmischer auf die Poly(alkylethylene) aufgetrommelt und gemeinsam dosiert werden oder als Lösung in die Poly(alkylethylen)-Schmelze in Zone 2 bis 4 des Extruders dosiert werden, zur Umsetzung gebracht, und

EP 0 787 750 A2

b) in der zweiten Reaktionsstufe mit 0,01 bis 5 Masse% Acrylsäure bzw. Acrylsäurederivaten, Allylverbindungen, Diacrylaten, Diallylverbindungen, Dienen, Dimethacrylaten, Divinylverbindungen; Makromeren mit Acryl-, Allyl-, Isocyanat-, Oxazolin- oder Vinylendgruppen auf Basis von Oligobutadienen, Polysiloxanen oder Polyethern; Monovinylverbindungen, Polyacrylaten, Polymethacrylaten und/oder Triallylverbindungen in Gegenwart von 0,001 bis 3,0 Masse% Acylperoxiden, Alkylperoxiden, Hydroperoxiden und/oder Perestern, und gegebenenfalls üblichen Hilfsstoffen, insbesondere von 0,01 bis 0,6 Masse% phenolischen Antioxidantien, 0,01 bis 0,6 Masse% Hochtemperaturstabilisatoren auf Basis von Disulfiden und Polyäthern, 0,01 bis 0,6 % Verarbeitungsstabilisatoren auf Basis von Phosphiten und/oder 0,01 bis 0,8% sterisch gehinderten Aminen (HALS), 0,1 bis 1% Antistatika, 0,2 bis 3% Pigmenten, 0,05 bis 1% Nukleierungsmitteln, 5 bis 40% Füllstoffen, 2 bis 20% Flammenschutzmitteln und/oder 0,001 bis 1% Verarbeitungshilfsmitteln bei Temperaturen von 140 bis 320 °C zur Umsetzung gebracht, wobei Radikalbildner und Monomere über getrennte Dosiereinrichtungen und/oder gemeinsam als Lösung in die Poly(alkylethylen)-Schmelze in Zone 3 bis 6 des Extruders, gegebenenfalls mit einem weiteren Poly(alkylethylen)-Anteil, dosiert werden.

Beim Festphasenreaktionsverfahren werden erfindungsgemäß nach einem kontinuierlichen Verfahren, bevorzugt unter inerten Bedingungen,

a) pulverförmige Poly(C₁- bis C₄-alkylethylene) in einer ersten Verfahrensstufe bei 290 K bis 500 K in Reaktoren mit Umwälzeinrichtungen und Kreislauträgergasführung einer Sorption mit 0,05 bis 3 Masse% Acylperoxiden, Alkylperoxiden, Hydroperoxiden und/oder Perestern sowie 0,05 bis 5 Masse% Acrylsäure, Acrylsäurederivaten, Allylverbindungen, Diacrylaten, Diallylverbindungen, Dienen, Dimethacrylaten, Divinylverbindungen, Monovinylverbindungen, Polyacrylaten, Polymethacrylaten und/oder Triallylverbindungen, die über Verdampfungseinrichtungen in den Trägergasstrom eingebracht wurden, unterzogen, und

b) die pulverförmigen Mischungen in einer zweiten Verfahrensstufe, gegebenenfalls unter Zusatz üblicher Hilfsstoffen, insbesondere von 0,01 bis 2,5% Stabilisatoren, 0,1 bis 1% Antistatika, 0,2 bis 3% Pigmenten, 0,05 bis 1% Nukleierungsmitteln, 5 bis 40% Füllstoffen, 2 bis 20% Flammenschutzmitteln und/oder 0,001 bis 1% Verarbeitungshilfsmitteln, in der Einzugszone von Schneckenmaschinen, insbesondere von Doppelschneckenextrudern oder Einschneckenextrudern mit Plungerschnecke, auf die Zerfallstemperatur des Radikalbildners erwärmt und nachfolgend bei Reaktionstemperaturen von 415 K bis 595 K aufgeschmolzen und granuliert.

Als Poly(alkylethylene) werden bevorzugt Poly(ethylethylene) mit Glastemperaturen von 242 bis 250 K und Molmassen (M_w) im Bereich von $2 \cdot 10^4$ bis $3 \cdot 10^6$, Poly(ethylethylen-co-ethylen)-Copolymere mit Ethylen-Anteilen im Copolymer von 3 bis 45 Mol %, Poly(ethylethylen-co-methylethylen)-Copolymere mit einem Methylethylen-Anteil im Copolymer von 3 bis 97 Mol %, Poly(isobutylethylene) mit Glastemperaturen von 295 bis 303 K und Dichten im Bereich von 0,813 bis 0,832 g/cm³ bei 25 °C, Poly(isobutyl-ethylen-co-n-butylethylen)-Copolymere mit einem n-Butylethylenanteil von 3 bis 97 Mol %, Poly(isobutylethylen-co-ethylen)-Copolymere mit einem Ethylenanteil im Copolymer von 3 bis 45 Mol%, Poly(methylethylene) mit Glastemperaturen im Bereich von 259 bis 266 K und Molmassen (M_w) im Bereich von $1 \cdot 10^5$ bis $8 \cdot 10^6$ und/oder Poly(methylethylen-co-ethylen)-Copolymere mit einem Ethylenanteil im Copolymer von 3 bis 45 Mol % eingesetzt.

Die zur Anwendung kommenden Peroxide sind:

- Acylperoxide wie Benzoylperoxid, 4-Chlorbenzoylperoxid, 3-Methoxybenzoylperoxid und/oder Methylbenzoylperoxid;
- Alkylperoxide wie Acetylbenzoylperoxid, Allyloxypropionylperoxid, Allyl-tert.butylperoxid, Benzoylperoxid, 2,2-Bis(tert.butylperoxybutan), 1,1-Bis-(tert.butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, n-Butyl-4,4-bis(tert.butylperoxy)valerat, Diisopropylaminomethyl-tert.amylperoxid, Dimethylaminomethyl-tert.amylperoxid, Diethylaminomethyl-tert.butylperoxid, Dimethylaminomethyl-tert.butylperoxid, Dinitrobenzoylperoxid, 1,1-Di-(tert.amylperoxy)cyclohexan, Methoxybenzoylperoxid, Methylbenzoylperoxid, tert.Amylperoxid, tert. Butylcumylperoxid, tert. Butylpermaleinsäure, tert. Butylperoxid, 1-Hydroxybutyl-n-butylperoxid und/oder Succinoylperoxid;
- Hydroperoxide wie Decalinhydroperoxid und/oder Tetralinhydroperoxid;
- Ketonperoxide wie Methylethylketonhydroperoxid;
- Perester und Peroxycarbonate wie Butylperacetat, Cumylperacetat, Cumylperpropionat, Cyclohexylperacetat, Di-tert.butylperadipat, Di-tert.-butylperazelat, Di-tert.butylperglutarat, Di-tert.butylperphthalat, Di-tert.butylpersebazat, 4-Nitrocumylperpropionat, 1-Phenylethylperbenzoat, Phenylethylnitroperbenzoat, tert. Butyl-bicyclo-(2,2,1)heptanpercarboxylat, tert. Butyl-4-carbomethoxyperbutyrat, tert. Butylcyclobutanpercarboxylat, tert. Butylcyclohexylperoxy-

carboxylat, tert. Butylcyclopentylpercarboxylat, tert. Butylcyclopropanpercarboxylat, tert. Butyldimethylpercinnamat, tert. Butyl-2-(2,2-diphenylvinyl)perbenzoat, tert. Butyl-4-methoxyperbenzoat, tert. Butylperbenzoat, tert. Butylcarboxycyclohexan, tert. Butylpernapthoat, tert. Butylperoxiisopropylcarbonat, tert. Butylpertoluat, tert. Butyl-1-phenylcyclopropylpercarboxylat, tert. Butyl-2-propylperpenten-2-oat, tert. Butyl-1-methylcyclopropylpercarboxylat, tert. Butyl-4-nitrophenylperacetat, tert. Butylnitrophenylperoxycarbamat, tert. Butyl-N-succinimidopercarboxylat, tert. Butylpercrotonat, tert. Butylpermaleinsäure, tert. Butylpermethacrylat, tert. Butylperoctoat, tert. Butylperoxyisopropylcarbonat, tert. Butylperisobutyrat, tert. Butylperacrylat und/oder tert. Butylperpropionat.

Die zum Einsatz kommenden Monomere sind Acrylsäure,

-- Acrylsäurederivate wie Acrylamid, Acrylnitril, Benzylacrylat, Butylacrylat, Cyclohexylacrylat, N,N-Dimethylacrylamid, Dodecylacrylat, Ethylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethoxyethylacrylat, Glycidylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Isopropylacrylat, 2-Methoxyethylacrylat, 4-Methoxybenzylacrylat, Methylacrylat, Natriumacrylat, N-tert.butoxycarbonyl-2-aminoethylacrylat, Octylacrylat, Phenylmethylacrylat, Phenylacrylat, n-Propylacrylat und/oder Tetrahydrofurfurylacrylat;

- Diallylverbindungen wie Diallyldimethylsilan, Diallyl(2-hydroxy-3-phenoxypropyl)-isocyanurat, Diallylcyanurat, Diallylcycanoethylisocyanurat, Diallylcyanamid, Diallylmalinat, Diallylmelamin, Diallylphthalat und/oder N,N'-Diallylweinsäurediamid;

- Dimethacrylate wie Ethylenglycoldimethacrylat, Propylenglycoldimethacrylat, Trimethylenglycoldimethacrylat, Butylenglycoldimethacrylat, Pentandiol dimethacrylat, Hexandiol dimethacrylat, Octandiol dimethacrylat, Diglycoldimethacrylat und/oder Triglycoldimethacrylat;

- Diene wie Butadien, Butadien-1-carbonsäure, Chloropren, Cyclohexadien, Cyclopentadien, 2,3-Dimethylbutadien, 1-Ethoxybutadien, 1,4-Heptadien, 1,4-Hexadien, 1,6-Hexadien, Isopren, Norbornadien und/oder 1,4-Pentadien;

- Polymethacrylate wie Glycerintrimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat und/oder Pentaerythritetramethacrylat ;

- Triallylverbindungen wie Triallylcitrat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat und/oder Triallylphosphin;

- Monovinylverbindungen wie Acetoxystyren, Aminostyren, tert. Butylstyren, Bromstyren, Chlorstyren, Dichlorstyren, m-Diethylaminoethylstyren, Diethylenglycolmonovinylether, Dimethoxystyren, Dimethylstyren, Ethoxystyren, Ethylstyren, Ethylvinylacetat, Ethylvinylether, Ethylvinylpyridin, Fluorstyren, 2-Hydroxybutylstyren, 2-Hydroxypropylstyren, m-Hydroxystyren, Isopropylstyren, Methoxystyren, Methylchlorstyren, alpha-Methylstyren, m-Methylstyren, p-Methylstyren, Methylvinylacetat, Methylvinylether, Methylvinylpyridin, 4-Phenoxystyren, Phenylvinylether, Styren, Trimethoxystyren, Trimethylstyren, Vinylacetat, Vinylacetoxymethylketon, Vinyladipat, 9-Vinylanthracen, Vinylbenzoat, Vinylbutylether, Vinylbutylketon, Vinylbutyrat, Vinylcarbazol, Vinylcyanoacetat, Vinyldecylether, Vinylether, Vinylethyl-diethoxysilan, Vinylethylether, Vinylethylenglycolglycidylether, Vinylethylhexylether, Vinylethylketon, Vinylformat, Vinylfuran, Vinylhexylether, Vinylimidazol, Vinylisobutylether, Vinylisocyanat, Vinylisopropylether, Vinylisopropylketon, Vinylaurat, Vinylmethyldiacetoxysilan, Vinylmethyldiethoxysilan, Vinylmethylether, Vinylmethylketon, Vinylnaphthalin, Vinyloctadecylether, Vinyloctylether, N-Vinyloxazolidon, Vinylpelargonat, o-Vinylphenol, Vinylphenyldimethylsilan, Vinylphenylether, Vinylphenylketon, 5-Vinylpicolin, Vinylpropionat, N-Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, Vinylstearat, Vinytriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyl-tris(trimethoxysiloxy)silan und/oder Vinytrimethylsilan;

Divinylverbindungen wie Divinylanilin, m-Divinylbenzen, p-Divinylbenzen, Diethylenglycoldivinylether, Divinylpentan, Divinylpropan und/oder 1,3-Divinyl - 1,1,3,3-tetramethyldisiloxan;

- Allylverbindungen wie Allylacetat, Allylacrylat, Allylalkohol, Allylbenzol, Allylbenzylether, 3-Allyl-1-buten, Allylbutylether, Allylcyanurat, Allylcyclohexan, Allyldiethylketon, 4-Allyl-2,6-dimethoxyphenol, Allyldimethylchlorasilan, Allylepoxypropylether, Allylethylether, Allylglycidylether, Allylglycidylhexahydrophthalat, Allylglycidylphthalat, Allylheptanoat, Allylhexanoat, Allylmethacrylat, Allylmethoxyphenol, Allylmethylether, Allylmethylmaleat, Allyloxy-2,3-propandiol, N-Allylstearamid, Allyltolyether, Allyltrichlorsilan, Allyltriethoxysilan, Allyltrimethoxysilan, Allyltrimethylsilan, Allyltriphenylsilan und/oder Allylvinylether;

- Diacrylate wie Ethylenglycoldiacrylat, Propylenglycoldiacrylat, Trimethylenglycoldiacrylat, Butylenglycoldiacrylat,

EP 0 787 750 A2

Pentandiol diacrylat, Hexandiol diacrylat, Octandiol diacrylat, Diglycol diacrylat und/oder Triglycol diacrylat,

- Makromere auf Basis von Oligobutadienen, Polysiloxanen und/oder Polyethern mit Acryl-, Allyl-, Isocyanat-, Oxazolin- oder Vinylendgruppen.

5

Als Stabilisatoren werden bevorzugt Mischungen aus 0,01 bis 0,6 Masse% phenolischen Antioxidantien, 0,01 bis 0,6% Verarbeitungsschmelzstabilisatoren auf Basis von Phosphiten, 0,01 bis 0,6 % Hochtemperaturstabilisatoren auf Basis von Disulfiden und Thioäthern und 0,01 bis 0,8 % sterisch gehinderten Aminen (HALS) eingesetzt.

10 Geeignete phenolische Antioxidantien sind 2-tert-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-isoamylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2-tert-Butyl-4,6-diisopropylphenol, 2,6-Dicyclopentyl-4-methylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, 2-tert-Butyl-4,6-di-octadecylphenol, 2,5-Di-tert-butylhydrochinon, 2,6-Di-tert-butyl-4,4-hexadecyloxyphenol, 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 3(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäureoctadecylester, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3',5'-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzen und/oder Pentaerythritoltetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)]-propionat.

15

Als HALS-Verbindungen sind Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat und/oder Poly - ([1,1,3,3-tetramethylbutyl-imino] - 1,3,5-triazin-2,4,diyl)[2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-amino] - hexamethylen - 4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-imino) besonders geeignet.

20

Beim Bestrahlungsverfahren erfolgt die Herstellung der pulverförmigen Mischungen aus 95 bis 99,98% Masse% Poly(alkylethylenen) und 0,02 bis 5 Masse% Acrylsäure bzw. Acrylsäurederivaten, Allylverbindungen, Diacrylaten, Diallylverbindungen, Dienen, Dimethacrylaten, Divinylverbindungen; Makromeren mit Acryl-, Allyl-, Isocyanat-, Oxazolin- oder Vinylendgruppen auf Basis von Oligobutadienen, Polysiloxanen und/oder Polyethern; Monovinylverbindungen, Polyacrylaten, Polymethacrylaten und/oder Triallylverbindungen bevorzugt in Innenmischern, statischen Mischern oder Wirbelschichtreaktoren.

25

Beim Schmelzereaktionsverfahren werden vorzugsweise Doppelschneckenextruder mit einem L/D - Verhältnis von 30 bis 45 eingesetzt. Günstige Reaktionstemperaturen für beide Reaktionsstufen liegen bei Einsatz von Poly(ethylethylen)-Homo- und -Copolymeren bei 140 bis 250 °C, für Poly(methylethylen)-Homo- und -Copolymere bei 165 bis 270 °C und für Poly(isobutylethylen)-Homo- und -Copolymere bei 240 bis 310 °C.

30

Beim Festphasenreaktionsverfahren sind als Reaktoren mit Umwälzeinrichtungen und Kreislauftrügergasführung Bunkervorratsbehälter bevorzugt geeignet.

35

Die erfindungsgemäßen Poly(alkylethylene) mit H- und Y-Struktur und einem ψ - Index von $2 \cdot 10^{-3}$ bis $8 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol · grad) sowie die Mischungen mit nichtmodifizierten Poly(alkylethylenen), Stabilisatoren, Antistatika, Pigmenten, Nukleierungsmitteln, Füllstoffen, Flammenschutzmittel und / oder Verarbeitungshilfsmitteln sind bevorzugt zur Herstellung von Folien, Beschichtungen, Rohren, Hohlkörpern und Schaumstoffen geeignet.

40

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1

40 In einen Wirbelschichtreaktor mit einem Volumen von 15 l, der in einer Gammabestrahlungsanlage vom Typ "Gammabeam" installiert ist, werden 2450 g pulverförmiges Poly(ethylethylen)-Homopolymer ($T_g = 248$ K, $M_w = 8 \cdot 10^5$) dosiert und durch Wirbeln mit Reinstickstoff inertisiert. Nach Aufheizung auf 90°C werden in Bestrahlungsposition (Dosisleistung 0,55 KGy/Std.) in einem Zeitraum von 8 Std. über das Wirbelgas 8,5 g Styren/Std. in den Reaktor eingetragen. Nach Absenkung der Strahlenquellen wird das modifizierte Poly(ethylethylen) unter Inertgas auf 25°C abgekühlt, durch Zudosierung von 0,35% einer Mischung aus 0,15 % 2-tert-Butyl-4,6-dimethylphenol und 0,20 % Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat (10% Lösung in Aceton) stabilisiert und durch Extrusion in einem Werner&Pfleiderer-Doppelschneckenextruder vom Typ ZSK 20 in einem zweiten Reaktionsschritt einer thermischen Behandlung bei 162°C (Verweilzeit 4,8 Min.) unterzogen. Das resultierende strukturisomere Poly(ethylethylen) besitzt einen ψ - Index von $2,3 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol.grad) und liegt in H- und Y-Struktur vor, dabei ist $R_1=R_3=R_4=C_2H_5$ und $R_2=R_5=H$, $y+z=345$. Der IR-spektroskopisch ermittelte Anteil der polymeren Brückenglieder auf Basis von Styren liegt bei 2,5 Masse%.

50

Beispiel 2

55 In einen Wirbelschichtreaktor nach Beispiel 1 werden 3280 g pulverförmiges Poly(ethylethylen-co-ethylen)-Copolymer (Ethylenanteil 6 Mol%, Schmelzindex 3,5 g/10 min bei 190 °C /21,19 N) dosiert und durch Wirbeln mit Reinstickstoff inertisiert. Nach Aufheizung auf 80°C werden in Bestrahlungsposition (Dosisleistung 0,55 KGy/Std.) in einem Zeitraum von 3,5 Std. über das Wirbelgas 2,5g/Std. Allylacrylat in den Reaktor eingetragen. Nach Absenkung der Strahlenquellen wird das modifizierte Poly(ethylethylen-co-ethylen) unter Inertgas auf 25°C abgekühlt, durch Zudosierung von 0,45% einer Mischung aus 0,25% 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol und 0,20%Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat (10% Lösung in Aceton) stabilisiert und durch Extrusion in einem Werner&Pfleiderer -

Doppelschneckenextruder vom Typ ZSK 20 in einem zweiten Reaktionsschritt einer thermischen Behandlung bei 166°C (Verweilzeit 4,2 Min.) unterzogen. Das resultierende strukturisomere Poly(ethylethylen-co-ethylen)-Copolymer besitzt einen ψ -Index von $3,4 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol · grd) und liegt in H- und Y-Struktur vor, dabei ist $R_1=R_3=C_2H_5$ und $R_2=R_4=R_5=H$, $y+z=295$. Der IR-spektroskopisch ermittelte Anteil der polymeren Brückenglieder auf Basis von Allylacrylat liegt bei 0,22 Masse% ; das V_u -Verhältnis beträgt etwa 16.

Beispiel 3

In einen Wirbelschichtreaktor nach Beispiel 1 werden 3960g eines Poly(isobutylethylen)-Homopolymers ($T_g = 300$ K, $M_w = 6 \cdot 10^5$) dosiert und durch Wirbeln mit Reinstickstoff inertisiert. Nach Aufheizung auf 140°C werden in Bestrahlungsposition (Dosisleistung 0,55 KGy/Std.) in einem Zeitraum von 5,3 Std. über das Wirbelgas 4,9 g/Std. Glycidylacrylat in den Reaktor eingetragen. Nach Absenkung der Strahlenquellen wird das modifizierte Poly(isobutylethylen) unter Inertgas eine weitere Stunde bei 140°C belassen, auf 25°C abgekühlt und durch Zudosierung von 0,40% einer Mischung aus 0,20% 2-tert-Butyl-4,6-di-octadecylphenol und 0,20% Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat (10% Lösung in Aceton) stabilisiert. Das resultierende strukturisomere Poly(isobutylethylen) besitzt einen ψ -Index von $3,2 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol · grd) und liegt in H- und Y-Struktur vor, dabei ist $R_1=R_3=R_4=i-C_4H_9$ und $R_2=R_5=H$, $y+z=173$. Der IR-spektroskopisch ermittelte Anteil der polymeren Brückenglieder auf Basis von Glycidylacrylat liegt bei 0,58 %.

Beispiel 4

Im Innenmischer wird unter Stickstoffbegasung auf ein Poly(ethylethylen)-Homopolymer ($T_g=248$ K, $M_w=4 \cdot 10^5$) 0,15% 2,6-Dicyclopentyl-4-methylphenol, 0,15 % Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat und 3,2% tert-Butylacrylat aufgetrommelt. Die Bestrahlung der pulverförmigen Mischung in einem Wirbelschichtreaktor erfolgt durch einen Elektronenbeschleuniger vom Cockcroft-Walton-Typ (Strahlstromenergie 3500 KeV, 2 x 35 KW). In die Schmalseitenflächen des Wirbelschichtreaktors (Volumen 0,3 m³, Anströmboden 0,95 x 0,20 m) sind die beiden Strahlaustrittsfenster der Scanner integriert. Bei einer Bestrahlungstemperatur von 110°C wird die pulverförmige Mischung bei einem Durchsatz von 0,5kg/s in den Wirbelschichtreaktor kontinuierlich ein- und ausgetragen und anschließend in einem zweiten Reaktionsschritt in einem Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruder ZSK 120 unter inerten Bedingungen einer thermischen Behandlung bei 165 °C (Verweilzeit 6,3 Min.) unterzogen. Das resultierende strukturisomere Poly(ethylethylen)-Homopolymer besitzt einen ψ -Index von $3,2 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol · grd) und liegt in H- und Y-Struktur vor, dabei ist $R_1=R_3=R_4=C_2H_5$, $R_2=R_5=H$ und $y+z=310$ und $w=620$. Der Anteil der polymeren Brückenglieder auf Basis von tert-Butylacrylat beträgt 2,65 %.

Beispiel 5

Im Innenmischer wird unter Stickstoffbegasung auf ein pulverförmiges Poly(methylethylen)-Homopolymer ($T_g = 263$ K, $M_w = 6 \cdot 10^{-5}$) 0,31 % 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol 0,15 % Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat und 0,35% Divinylbenzol aufgetrommelt. Die Bestrahlung der pulverförmigen Mischung in dem 0,3 m³ Wirbelschichtreaktor erfolgt durch einen Elektronenbeschleuniger nach Beispiel 4. Bei einer Bestrahlungstemperatur von 110°C wird die pulverförmige Mischung bei einem Durchsatz von 1,5kg/s in den Wirbelschichtreaktor kontinuierlich ein- und ausgetragen und anschließend in einem zweiten Reaktionsschritt in einem Werner &Pfleiderer - Doppelschneckenextruder ZSK 120 unter inerten Bedingungen einer thermischen Behandlung bei 220°C (Verweilzeit 4,9 Min.) unterzogen. Das resultierende strukturisomere Poly(methylethylen) besitzt einen ψ -Index von $4,1 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol · grd) und liegt in H- und Y-Struktur vor, dabei ist $R_1=R_3=R_4=CH_3$ und $R_2=R_5=H$, $y+z=540$. Der IR-spektroskopisch ermittelte Anteil der polymeren Brückenglieder auf Basis von Divinylbenzol liegt bei 0,32 %.

Beispiel 6

Im Innenmischer wird unter Stickstoffbegasung auf ein pulverförmiges Poly(ethylethylen-co-phenylethylen)-Copolymer (Phenylethylengehalt 5 Mol%, Schmelzindex 6,8 g/10 min bei 190 °C/21,19 N) 0,15% 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, 0,15 % Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat und 1,2% Vinyltrimethylsilan aufgetrommelt. Die Bestrahlung der pulverförmigen Mischung in dem 0,3 m³ Wirbelschichtreaktor erfolgt durch einen Elektronenbeschleuniger nach Beispiel 4. Bei einer Bestrahlungstemperatur von 65°C wird die pulverförmige Mischung bei einem Durchsatz von 0,7kg/s in den Wirbelschichtreaktor kontinuierlich ein- und ausgetragen und anschließend in einem zweiten Reaktionsschritt in einem Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruder ZSK 120 unter inerten Bedingungen einer thermischen Behandlung bei 170°C (Verweilzeit 5,2 Min.) unterzogen. Das resultierende strukturisomere Poly(ethylethylen-co-phenylethylen)-Copolymer besitzt einen ψ -Index von $3,7 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol · grd) und liegt in H- und Y-Struktur vor, dabei ist $R_1=R_3=C_2H_5$, $R_2=R_5=H$, $R_4=C_5H_5$, $y+z=215$. Der IR-spektroskopisch ermittelte Anteil der polymeren Brückenglieder auf Basis von Vinyltrimethylsilan liegt bei 0,95 %, das V_u -Verhältnis beträgt etwa 19.

Beispiel 7

Im Innenmischer wird unter Stickstoffbegasung auf ein pulverförmiges Poly(isobutylethylen-co-ethylen)-Copolymer (Ethylenanteil 8 Mol%, Schmelzindex 0,8 g/10 min bei 230°C) 0,6% Allylmethacrylat aufgetrommelt. Die Bestrahlung der pulverförmigen Mischung in einem Wirbelschichtreaktor erfolgt durch einen mit 3 Scannern ausgerüsteten Linear-elektronenbeschleuniger (Strahlstromenergie 8000 KeV, Strahlleistung 3 x 5 KW). Der Anströmboden des Wirbelschichtreaktors (Volumen 0,94 m³) hat die Form eines gleichseitigen Dreiecks mit einer Seitenlänge von 1,3 m. In die drei Seitenflächen sind die Strahlaustrittsfenster der Scanner integriert. Bei einer Bestrahlungstemperatur von 175°C wird die pulverförmige Mischung bei einem Durchsatz von 40 kg/Min. in den Wirbelschichtreaktor kontinuierlich ein- und ausgetragen und anschließend in einem zweiten Reaktionsschritt unter Zusatz von 0,15% 2,6-Di-tert.butyl-4-methoxymethylphenol und 0,15 % Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat in einem Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruder ZSK 120 unter inerten Bedingungen einer thermischen Behandlung bei 255°C (Verweilzeit 4,2 Min.) unterzogen. Das resultierende strukturisomere Poly(isobutylethylen-co-ethylen)-Copolymer besitzt einen ψ -Index von $3,4 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol.grd) und liegt in H- und Y-Struktur vor, dabei ist $R_1=R_3=i-C_4H_9$, $R_2=R_5=R_4=H$, $y+z=250$. Der IR-spektroskopisch ermittelte Anteil der polymeren Brückenglieder auf Basis Allylmethacrylat liegt bei 0,56 %, das t/u-Verhältnis beträgt etwa 11,5.

Beispiel 8

Im Innenmischer wird unter Stickstoffbegasung auf ein Poly(methylethylen-co-ethylen)-Copolymer (Ethylengehalt 7 %, $M_w=3,5 \cdot 10^5$) 0,25% Glycerintrimethacrylat und 0,65% Behensäure aufgetrommelt. Die Bestrahlung der pulverförmigen Mischung erfolgt in einem Wirbelschichtreaktor mit einer Bestrahlungseinrichtung nach Beispiel 7 bei einem Durchsatz von 35 kg/Minute und einer Bestrahlungstemperatur von 125°C. Nach Zusatz von 0,2% 4,4' - Thio-bis-(6-tert.butyl-2-methylphenol) und 0,15% Poly-([1,1,3,3,-tetramethylbutyl]-imino)-1,3,5-triazin-2,4-diyl)-[2,2,6,6,-tetramethylpiperidyl]-amino]-hexamethylen-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-imino] wird die pulverförmige Mischung in einem zweiten Reaktionsschritt in einem Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruder ZSK 120 unter inerten Bedingungen einer thermischen Behandlung bei 215°C (Verweilzeit 4,6 Min.) unterzogen. Das resultierende strukturisomere Poly(methylethylen-co-ethylen)-Copolymer besitzt einen ψ -Index von $4,4 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol.grd) und liegt in H- und Y-Struktur vor, dabei ist $R_1=R_3=CH_3$, $R_2=R_4=R_5=H$ und $y+z=350$ und $w=700$. Der Anteil der polymeren Brückenglieder auf Basis von Glycerintrimethacrylat beträgt 0,24 %.

Beispiel 9

Im Innenmischer wird unter Stickstoffbegasung auf ein pulverförmiges Poly(ethylethylen-co-methylethylen)-Copolymer (Methylethylenanteil 92 Mol%, Schmelzindex 1,8 g/10 min bei 230 °C /21,19 N) 0,32% Allylglycidylphthalat aufgetrommelt. Die Bestrahlung der pulverförmigen Mischung erfolgt in einem Wirbelschichtreaktor mit einer Bestrahlungseinrichtung nach Beispiel 7 bei einem Durchsatz von 37 kg/Minute und einer Bestrahlungstemperatur von 125°C. Nach Zusatz von 0,2% 4,4' - Thio-bis-(6-tert.butyl-2-methylphenol) und 0,15% Poly-([1,1,3,3,-tetramethylbutyl]-imino)-1,3,5-triazin-2,4-diyl)-[2,2,6,6,-tetramethylpiperidyl]-amino]-hexamethylen-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-imino] wird die pulverförmige Mischung in einem zweiten Reaktionsschritt in einem Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruder ZSK 120 unter inerten Bedingungen einer thermischen Behandlung bei 205°C (Verweilzeit 4,8 Min.) unterzogen. Das resultierende strukturisomere Poly(ethylethylen-co-methylethylen)-Copolymer besitzt einen ψ -Index von $4,1 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol.grd) und liegt in H- und Y-Struktur vor, dabei ist $R_1=R_3=C_2H_5$ und $R_2=R_5=H$, $R_4=CH_3$, $y+z=770$. Der IR-spektroskopisch ermittelte Anteil der polymeren Brückenglieder auf Basis von Allylglycidylphthalat liegt bei etwa 0,30 Masse%, das t/u-Verhältnis beträgt etwa 0,08.

Beispiel 10

Im Innenmischer wird unter Stickstoffbegasung auf ein pulverförmiges Poly(isobutylethylen-co-n-butylethylen)-Copolymer (n-Butylethylenanteil 42 Mol%, Schmelzindex 0,9 g/10 min. bei 230 °C/49 N) 0,22% Ethylenglycoldiacrylat aufgetrommelt und die pulverförmige Mischung durch Inertgas pneumatisch in einen Kassettenreaktor 0,20 x 3,50 m mit 4 integrierten Kathoden eines Niederenergiebeschleunigers vom Bandstrahltyp (Elektronenenergie 250 KeV, Strahlleistung 4 x 10 KW) und integrierter Vibrationseinrichtung gefördert, der Durchsatz bei einer Bestrahlungstemperatur von 160°C beträgt 43 kg/Minute. Nach Zusatz von 0,18% 2,6-Di-tert.butyl-4-methoxymethylphenol und 0,15 % Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat wird die pulverförmige Mischung in einem zweiten Reaktionsschritt in einem Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruder ZSK 120 unter inerten Bedingungen einer thermischen Behandlung bei 255°C (Verweilzeit 5,3 Min.) unterzogen. Die resultierende Mischung aus nichtmodifiziertem und strukturisomere Poly(isobutylethylen-co-n-butylethylen)-Copolymer besitzt einen ψ -Index von $3,1 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol.grd), dabei liegt das strukturisomere Poly(alkylethylen) in H- und Y-Struktur vor, $R_1=R_3=i-C_4H_9$, $R_2=R_5=H$, $R_4=n-C_4H_9$, $y+z=410$. Der IR-

EP 0 787 750 A2

spektroskopisch ermittelte Anteil der polymeren Brückenglieder auf Basis von Ethylenglycoldiacrylat liegt bei 0,21 Masse%, das t/u-Verhältnis beträgt etwa 1,4.

Beispiel 11

5

In einen Kassettenreaktor mit Bestrahlungseinrichtung nach Beispiel 10 wird ein Poly(methylethylen)-Homopolymer ($M_w = 4,9 \cdot 10^5$, $T_g = 265$ K) durch einen Trägergasstrom aus 97% Reinststickstoff und 3% Butadien gefördert, der Durchsatz der wirbelnden Schüttgutschicht bei einer Bestrahlungstemperatur von 160°C beträgt 31 kg/Minute. Nach Zusatz von 0,45% einer Mischung aus 0,25% 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol und 0,20% Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat wird die pulverförmige Mischung in einem zweiten Reaktionsschritt in einem Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruder ZSK 120 unter inerten Bedingungen einer thermischen Behandlung bei 200°C (Verweilzeit 5,1 Min.) unterzogen. Das resultierende Blend aus dem strukturisomeren Poly(methylethylen) und dem nichtmodifizierten Poly(methylethylen)-Homopolymer besitzt einen ψ -Index von $2,9 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol·grad) und einen M_n -Wert von $7,7 \cdot 10^4$.

15

Beispiel 12

Im Innenmischer wird unter Stickstoffbegasung auf ein pulverförmiges Poly(ethylethylen-co-chlorethylen)-Copolymer (Chlorethylengehalt 4 Mol%, Schmelzindex 3,2 g/10 min bei 190 °C/21,19 N) 3,9% Methylmethacrylat aufgetrommelt und pneumatisch in den Kassettenreaktor mit Bestrahlungseinrichtung nach Beispiel 10 gefördert, der Durchsatz der wirbelnden Schüttgutschicht bei einer Bestrahlungstemperatur von 60°C beträgt 18 kg/Minute. Nach Zusatz von 0,40% einer Mischung aus 0,25% 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol und 0,15% Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat wird die pulverförmige Mischung in einem zweiten Reaktionsschritt in einem Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruder ZSK 120 unter inerten Bedingungen einer thermischen Behandlung bei 165°C (Verweilzeit 5,9 Min.) unterzogen. Das resultierende Blend aus nichtmodifiziertem und strukturisomeren Poly(ethylethylen-co-chlorethylen)-Copolymer besitzt einen ψ -Index von $2,6 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol·grad), dabei liegt das modifizierte Poly(alkylethylen) in H- und Y-Struktur vor, $R_1 = R_3 = i-C_4H_9$, $R_2 = R_5 = H$, $R_4 = Cl$ und $y+z=325$. Der Anteil der polymeren Brückenglieder auf Basis Methylmethacrylat liegt bei 3,1 %.

30 Beispiel 13

40 Teile des strukturisomeren Poly(ethylethylen) nach Beispiel 1 werden mit 60 Teilen nichtmodifiziertem Poly(butylethylen), 0,23 Teilen 2-tert. Butyl-4,6-dimethylphenol, 0,10 Teilen Behensäure, 0,20 Teilen Calciumstearat und 0,20 Teilen Poly-([1,1,3,3,-tetramethylbutylimino]triazin-2,4,diyl)-[2,2,6,6,-tetramethylpiperidyl]-amino]-hexamethylen-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)imino] gemischt und im Extruder bei 140/165/175/175/170/155 °C homogenisiert. Das resultierende Compound besitzt einen ψ -Index von $2,7 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol·grad).

Beispiel 14

40 Je 20 Teile der strukturisomeren Poly(alkylethylene) nach Beispiel 5, 8 und 9 werden mit 15 Teilen eines nichtmodifizierten Poly(methylethylen-co-ethylen)-Copolymers (Ethylenanteil 50 %), 15 Teilen eines nichtmodifizierten Poly(ethylethylen-co-methylethylen)-Copolymers (Ethylethylenanteil 15 %), 9 Teilen Talkum und 1 Teil Ruß im Extruder bei 140/190/230/220/220/210/200 °C homogenisiert. Die Legierung besitzt einen ψ -Index von $2,4 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol·grad).

45 Beispiel 15

Das strukturisomere Poly(isobutylethylen-co-ethylen)-Copolymer nach Beispiel 7 wird im Extruder mit Breitschlitzdüse bei 255 bis 275 °C zu Platten extrudiert. Ausgefräste Prüfkörper besitzen folgende Kennwerte: Zugfestigkeit 27 MPa, Bruchdehnung 16 %, Zugmodul 1,6 GPa, Biegemodul 1,4 GPa. Die entsprechenden Kennwerte für das nichtmodifizierte Poly(isobutylethylen) sind 23 MPa; 16%; 1,2 GPa und 1,1 GP.

Beispiel 16

55 In einen Doppelschneckenextruder Werner & Pfleiderer ZSK 30, L/D = 42, mit Inertbegasung, Vakuumentgasung und Stranggranulierung, Temperaturprofil 140/170/165/ 190/ 165/190/145 °C, wird ein Poly(ethylethylen)-Homopolymer ($T_g = 248$ K, $M_w = 8 \cdot 10^5$) mit 16 kg/h dosiert. In die Schmelze wird in Zone 3 mit 0,64 l/h eine 20 % Lösung von tert. Butylperbenzoat in Aceton dosiert. In die Zone 5 werden über getrennte Dosierpumpen Vinyltrimethoxysilan mit 0,61 l/h und eine 20 % Lösung von tert. Butylperbenzoat in Aceton mit 0,64 l/h dosiert. Das resultierende strukturisomere Poly(ethylethylen) besitzt einen ψ -Index von $3,3 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol·grad) und liegt in H- und Y-Struktur vor, dabei ist

EP 0 787 750 A2

$R_1=R_3=R_4=C_2H_5$ und $R_2=R_5=H$, $y+z=380$. Der IR-spektroskopisch ermittelte Anteil der polymeren Brückenglieder auf Basis von Vinyltrimethoxysilan liegt bei 3,2 Masse%.

Beispiel 17

5

In einen Werner & Pfeleiderer-Doppelschneckenextruder nach Beispiel 16, Temperaturprofil 140/170/165/190/165/190/145 °C, wird ein Poly(ethylethylen-co-ethylen)-Copolymer (Ethylenanteil 6 Mol%, Schmelzindex 3,5 g/10 min bei 190 °C /21,19 N) mit 12 kg/h dosiert. In die Schmelze wird in Zone 3 mit 0,48 l/h eine 10 % Lösung von tert. Butylperluat in Aceton dosiert. In die Zone 5 werden über getrennte Dosierpumpen Allylmethylmaleat mit 0,11 l/h und eine 10 % Lösung von tert. Butylperluat mit 0,84 l/h dosiert. Das resultierende strukturisomere Poly(ethylethylen-co-ethylen)-Copolymer besitzt einen ψ -Index von $3,1 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol·grad) und liegt in H- und Y-Struktur vor, dabei ist $R_1=R_3=C_2H_5$ und $R_2=R_4=R_5=H$, $y+z=275$. Der IR-spektroskopisch ermittelte Anteil der polymeren Brückenglieder auf Basis von Allylmethylmaleat liegt bei 0,75 Masse%; das t/u-Verhältnis beträgt etwa 16.

15 Beispiel 18

In einen Werner & Pfeleiderer-Doppelschneckenextruder nach Beispiel 16, Temperaturprofil 140/175/190/165/190/180/145 °C, wird ein Poly(ethylethylen-co-methylethylen)-Copolymer (Methylethylenanteil 92 Mol%, Schmelzindex 1,8 g/10 min bei 230 °C /21,19 N), auf das 0,17 % 3-Methoxybenzoylperoxid im Innenmischer aufgetrommelt wurde, mit 21 kg/h dosiert. In die Zone 4 des Extruders werden über getrennte Dosierpumpen eine 20 % Lösung von 3-Methoxybenzoylperoxid in Methylethylketon mit 0,18 l/h und Allylglycidylhexylhydrophthalat mit 0,16 l/h dosiert. Das resultierende strukturisomere Poly(ethylethylen-co-methylethylen)-Copolymer besitzt einen ψ -Index von $4,1 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol·grad) und liegt in H- und Y-Struktur vor, dabei ist $R_1=R_3=C_2H_5$ und $R_2=R_5=H$, $R_4=CH_3$, $y+z=790$. Der IR-spektroskopisch ermittelte Anteil der polymeren Brückenglieder auf Basis von Allylglycidylhexylhydrophthalat liegt bei etwa 0,62 Masse%, das t/u-Verhältnis beträgt etwa 0,08.

Beispiel 19

In einen Werner & Pfeleiderer-Doppelschneckenextruder nach Beispiel 16, Temperaturprofil 245/270/280/260/280/270/250 °C, wird ein Poly(isobutylethylen)-Homopolymer ($T_g = 300$ K, $M_w = 6 \cdot 10^5$), auf das 0,18 % tert. Butylperoxid aufgetrommelt wurde, mit 18 kg/h in den Einzugschtrichter des Doppelschneckenextruders dosiert. In die Zone 4 des Extruders werden über getrennte Dosierpumpen eine 10 % Lösung von tert. Butylcumylperoxid in Diethylethylketon mit 0,34 l/h und Diallylphthalat mit 0,12 l/h dosiert. Das resultierende strukturisomere Poly(isobutylethylen) besitzt einen ψ -Index von $3,6 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol·grad) und liegt in H- und Y-Struktur vor, dabei ist $R_1=R_3=R_4=i-C_4H_9$ und $R_2=R_5=H$, $y+z=190$. Der IR-spektroskopisch ermittelte Anteil der polymeren Brückenglieder auf Basis von Diallylphthalat liegt bei 0,52 %.

Beispiel 20

In einen Werner & Pfeleiderer-Doppelschneckenextruder nach Beispiel 16, Temperaturprofil 170/205/185/170/210/170/160 °C, wird ein Poly(methylethylen)-Homopolymer ($T_g = 263$ K, $M_w = 6 \cdot 10^5$), auf das 0,31 % 2,6-Di-tert.butyl-4-methoxymethylphenol im Innenmischer aufgetrommelt wurde, mit 14 kg/h in den Einzugschtrichter des Doppelschneckenextruders dosiert. In die Zone 4 des Extruders werden über getrennte Dosierpumpen eine 10 % Lösung von Benzoylperoxid in Aceton mit 0,36 l/h und Divinylbenzol mit 0,042 l/h dosiert. Das resultierende strukturisomere Poly(methylethylen) besitzt einen ψ -Index von $3,9 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol·grad) und liegt in H- und Y-Struktur vor, dabei ist $R_1=R_3=R_4=CH_3$ und $R_2=R_5=H$, $y+z=580$. Der IR-spektroskopisch ermittelte Anteil der polymeren Brückenglieder auf Basis von Divinylbenzen liegt bei 0,27 %.

Beispiel 21

50

In einen Werner & Pfeleiderer-Doppelschneckenextruder nach Beispiel 16, Temperaturprofil 220/260/245/280/245/270/235 °C, wird ein Poly(isobutylethylen-co-n-butylethylen)-Copolymer (n-Butylethylenanteil 42 Mol%, Schmelzindex 0,9 g/10 min, bei 230 °C/49 N) mit 19,5 kg/h in den Einzugschtrichter des Doppelschneckenextruders dosiert. In die Schmelze wird in Zone 3 eine 20 % Lösung von Cumylhydroperoxid in Aceton mit 0,195 l/h dosiert. In die Zone 5 des Extruders werden über getrennte Dosierpumpen eine 20 % Lösung von Cumylhydroperoxid in Aceton mit 0,14 l/h und Octandioldimethacrylat mit 0,23 l/h dosiert. Das resultierende strukturisomere Poly(isobutylethylen-co-n-butylethylen)-Copolymer besitzt einen ψ -Index von $3,7 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol·grad) und liegt in H- und Y-Struktur vor, dabei ist $R_1=R_3=i-C_4H_9$, $R_2=R_5=H$, $R_4=n-C_4H_9$, $y+z=410$. Der IR-spektroskopisch ermittelte Anteil der polymeren Brückenglieder auf Basis von Octandioldimethacrylat liegt bei 1,05 Masse%, das t/u-Verhältnis beträgt etwa 1,4.

EP 0 787 750 A2

in H- und Y-Struktur vor, dabei ist $R_1=R_3=R_4=C_2H_5$, $R_2=R_4=H$ und $y+z=330$ und $w=660$. Der Anteil der polymeren Brückenglieder auf Basis von Ethylhexylacrylat beträgt rd.2,75%.

Beispiel 33

5

In einen Bunkervorratsbehälter nach Beispiel 31 werden 48 kg eines pulverförmigen Poly(methylethylen)-Homopolymers ($T_g = 263\text{ K}$, $M_w = 6 \cdot 10^5$) pneumatisch dosiert. Über einen Verdampfer werden 168g Allylacrylat und 120g Di-tert.butylperbenzoat unter Vacuum verdampft und über das Kreislaufgas in den Behälter eingetragen, wo die Modifikatoren bei 355 K im pulverförmigen Polymer sorbiert werden. Die Mischung wird mit 22 kg/Std. in einen Doppelschneckenextruder nach Beispiel 31 mit einem Temperaturprofil 100/145/180/185/180/175/160 °C dosiert. Das resultierende strukturisomere Poly(methylethylen) besitzt einen ψ -Index von $4,0 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol.grd) und liegt in H- und Y-Struktur vor, dabei ist $R_1=R_3=R_4=CH_3$ und $R_2=R_5=H$, $y+z=570$. Der IR-spektroskopisch ermittelte Anteil der polymeren Brückenglieder auf Basis von Allylacrylat liegt bei 0,33 %.

15 Beispiel 34

In einen Bunkervorratsbehälter nach Beispiel 31 werden 46 kg eines pulverförmigen Poly(isobutylethylen)-Homopolymers ($T_g = 300\text{ K}$, $M_w = 6 \cdot 10^5$) pneumatisch dosiert. Über einen Verdampfer werden 267g Allylmethylmaleat und 161g tert. Butylhydroperoxid unter Vacuum verdampft und über das Kreislaufgas in den Behälter eingetragen, wo die Modifikatoren bei 430 K im pulverförmigen Polymer sorbiert werden. Die Mischung wird mit 16 kg/Std. in einen Doppelschneckenextruder nach Beispiel 1 mit einem Temperaturprofil 170/220/260/265/260/250/235 °C dosiert. Das resultierende strukturisomere Poly(isobutylethylen) besitzt einen ψ -Index von $3,3 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol.grd) und liegt in H- und Y-Struktur vor, dabei ist $R_1=R_3=R_4=i-C_4H_9$ und $R_2=R_5=H$, $y+z=205$. Der IR-spektroskopisch ermittelte Anteil der polymeren Brückenglieder auf Basis von Allylmethylmaleat liegt bei 0,54 %.

25

Beispiel 35

In einen Bunkervorratsbehälter mit Schaufelrührwerk, Füllvolumen 1,0 m³, werden 250 kg eines pulverförmigen Poly(methylethylen-co-ethylen)-Copolymers (Ethylengehalt 7 %, $M_w=3,5 \cdot 10^5$) pneumatisch dosiert. Über einen Verdampfer werden 0,5 kg Divinylbenzol und 0,5 kg tert. Butylperbenzoat unter Vacuum verdampft und über das Kreislaufgas in den Behälter eingetragen, wo die Modifikatoren bei 400 K im pulverförmigen Copolymer sorbiert werden. In einen Werner & Pfleiderer-Doppelschneckenextruder ZSK 53, L/D = 36, mit Inertbegasung, 3 Dosierbandwaagen, Vacuumentgasung und Unterwassergranulierung, Temperaturprofil 100/145/180/185/180/175/160 °C, wird das mit Modifikatoren beladene Copolymer mit 45 kg/Std. sowie ein 10% Batch von 2-tert. Butyl-4-methylphenol mit 13 kg/Std. und Behensäure mit 0,35 kg/Std. dosiert. Das resultierende strukturisomere Poly(methylethylen-co-ethylen)-Copolymer besitzt einen ψ -Index von $4,4 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol.grd) und liegt in H- und Y-Struktur vor, dabei ist $R_1=R_3=CH_3$, $R_2=R_4=R_5=H$ und $y+z=350$ und $w=700$. Der Anteil der polymeren Brückenglieder auf Basis von Divinylbenzol beträgt 0,18 %.

35

Beispiel 36

40

In einen Bunkervorratsbehälter nach Beispiel 35 werden 220 kg eines pulverförmigen Poly(isobutylethylen-co-ethylen)-Copolymers (Ethylenanteil 8 Mol%, Schmelzindex 0,8 g/10 min bei 230 °C) dosiert. Über einen Verdampfer werden 6,6 kg Vinyltrimethoxysilan und 1,1 kg tert. Butylpertoluat unter Vacuum verdampft und über das Kreislaufgas in den Behälter eingetragen, wo die Modifikatoren bei 445 K im pulverförmigen Copolymer sorbiert werden. In einen Werner & Pfleiderer-Doppelschneckenextruder ZSK 53, L/D = 36, mit Inertbegasung, 3 Dosierbandwaagen, Vacuumentgasung und Unterwassergranulierung, Temperaturprofil 170/220/260/265/260/250/235°C, wird das mit Modifikatoren beladene Copolymer mit 38 kg/h sowie Calciumstearat mit 0,24 kg/Std. und ein 10% Batch von 3(3,5-Di-tert. butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäureoctadecylester und Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylsebazat mit 9,5 kg/Std. dosiert. Das resultierende strukturisomere Poly(isobutylethylen-co-ethylen)-Copolymer besitzt einen ψ -Index von $3,4 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol.grd) und liegt in H- und Y-Struktur vor, dabei ist $R_1=R_3=i-C_4H_9$, $R_2=R_5=R_4=H$, $y+z=270$. Der IR-spektroskopisch ermittelte Anteil der polymeren Brückenglieder auf Basis von Vinyltrimethoxysilan liegt bei 2,8 %, das \bar{u} -Verhältnis beträgt etwa 11,5.

50

Beispiel 37

55

In einen Bunkervorratsbehälter nach Beispiel 35 werden 270 kg eines pulverförmigen Poly(methylethylen)-Homopolymers ($M_w=4,9 \cdot 10^5$, $T_g=265\text{ K}$), auf das eine Mischung aus 0,2 % Benzenpropionsäure-3,5-bis (1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-2,2-bis[[3-[3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl]-1-oxopropoxy]methyl]-1,3-propandylester und 0,1 % Di-tert.-butylhydroxytoluen aufgetrommelt wurde, pneumatisch dosiert. Über einen Verdampfer werden 4,05 kg Sty-

EP 0 787 750 A2

ren und 0,81 kg tert. Butylpertholat unter Vacuum verdampft und über das Kreislaufgas in den Behälter eingetragen, wo die Modifikatoren bei 385 K im pulverförmigen Polymer sorbiert werden. In einen Werner & Pfleiderer-Doppel-schneckenextruder ZSK 53, L/D = 36, mit Inertbegasung, Vacuumentgasung und Unter-wassergranulierung, Temperaturprofil 100/145/180/185/180/175/160 °C wird die pulverförmige Mischung mit 48 kg/Std. dosiert. Das resultierende strukturi-
 5 somere Poly(methylethylen) besitzt einen ψ -Index von $4,2 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol · grd) und liegt in H- und Y-Struktur vor, dabei ist $R_1=R_3=R_4=CH_3$ und $R_2=R_5=H$, $y+z=590$. Der IR-spektroskopisch ermittelte Anteil der polymeren Brückenglieder auf Basis von Styren liegt bei 1,33 %.

Beispiel 38

45 Teile des strukturierten Poly(isobutylethylen) nach Beispiel 34 werden mit 55 Teilen nichtmodifiziertem Poly(isobutylethylen), 0,28 Teilen 2-tert. Butyl-4,6-dimethylphenol, 0,15 Teilen Behensäure, 0,25 Teilen Calciumstearat und 0,15 Teilen Poly-([1,1,3,3,-tetramethylbutyl]-imino)-triazin-2,4-diyl)-[2,2,6,6-tetramethylpiperidyl]-amino]-hexame-
 15 thylen-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-imino] gemischt und im Extruder bei 245/270/280/280/270/250 °C homogenisiert. Das resultierende Compound besitzt einen ψ -Index von $2,75 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol · grd).

Beispiel 39

Je 20 Teile der strukturierten Poly(alkylethylene) nach Beispiel 31, 32 und 33 werden mit 20 Teilen eines nicht-modifizierten Poly(methylethylen-co-ethylen)-Copolymers (Ethylenanteil 8 %), 10 Teilen eines nichtmodifizierten Poly(ethylethylen-co-methylethylen)-Copolymers (Ethylenanteil 15 %), 9 Teilen Talkum und 1 Teil Ruß im Extruder bei 145/190/230/230/220/210/200 °C homogenisiert. Die Legierung besitzt einen ψ -Index von $2,6 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol ·
 20 grd).

Beispiel 40

Das strukturierte Poly(isobutylethylen) nach Beispiel 34 wird im Extruder mit Breitschlitzdüse bei 260 bis 280 °C zu Platten extrudiert. Ausgefräste Prüfkörper besitzen folgende Kennwerte:

Zugfestigkeit 29 MPa, Bruchdehnung 14 %, Zugmodul 1,8 GPa, Biegemodul 1,6 GPa. Die entsprechenden Kenn-
 30 werte für das nichtmodifizierte Poly(isobutylethylen) sind 24 MPa; 15%; 1,3 GPa und 1,2 GPa.

Patentansprüche

1. Strukturisierte Poly(alkylethylene) verbesserter Verarbeitbarkeit und herabgesetzter Instabilität der Schmelze,
 35 dadurch gekennzeichnet, daß die Poly(alkylethylene) H- und Y-Struktur und einen ψ -Index von $2 \cdot 10^{-3}$ bis $8 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol · grd) besitzen, wobei

$$\psi = T_m \cdot \Delta H_m \cdot \beta \cdot \zeta \cdot T_g^{-1} \text{ (kJ/mol} \cdot \text{grd)}$$

40 T_m = Schmelztemperatur (K)

ΔH_m = Schmelzwärme (kJ/mol)

β = linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient bei 25°C (1 / grd)

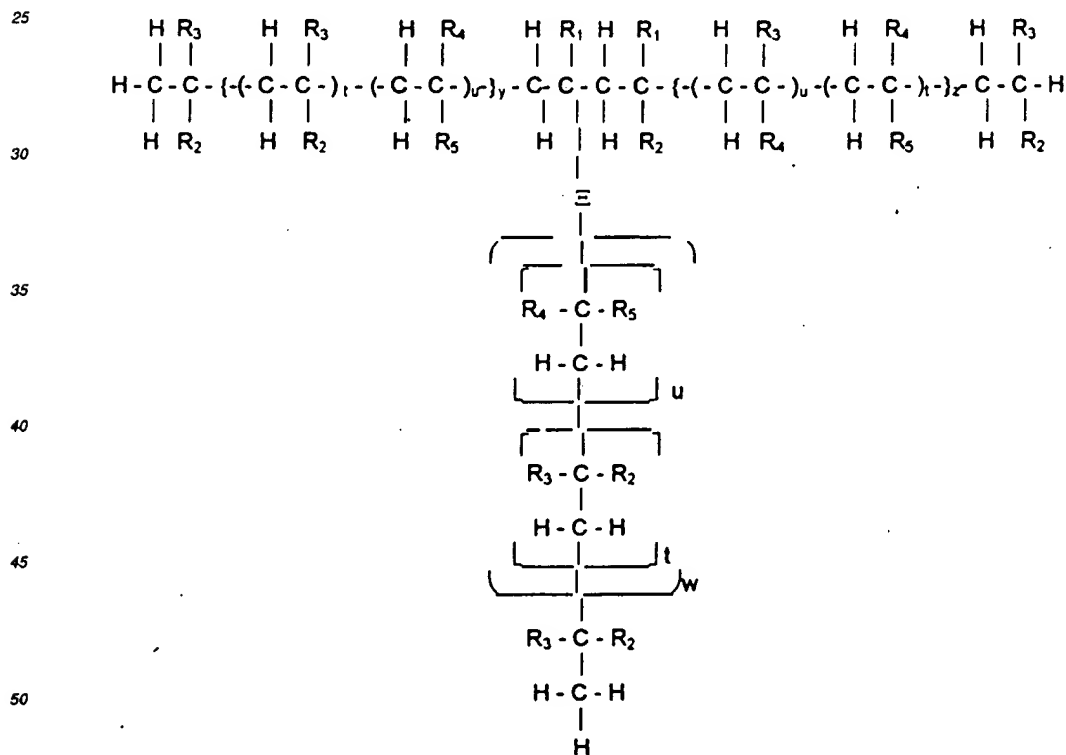
ζ = Schwellwert (Strangdurchmesser strukturiertes Poly(alkylethylen)/Strangdurchmesser nicht-modifizier-
 45 tes Poly(alkylethylen) bei MFI-Bestimmung nach ISO 1131)

T_g = Glasatemperatur (K).

Poly(alkylethylene) mit H-Struktur Makromere der Struktur

[illegible]

20 Ξ = Polymere Brückensegmente auf Basis von Acrylsäure, C₄- bis C₁₂-Acrylsäurederivaten, C₃- bis C₂₁-Allylverbindungen, C₈- bis C₁₄-Diacyrlaten, C₇- bis C₁₆-Diallylverbindungen, C₄- bis C₁₀-Dienen, C₉- bis C₁₅-Dimethacrylaten, C₇- bis C₁₀-Divinylverbindungen, C₃- bis C₁₆-Monovinylverbindungen, C₁₂- bis C₁₇-Polyacrylaten, C₁₅- bis C₂₁-Polymethacrylaten und/oder C₉- bis C₁₂-Triallylverbindungen und Poly(alkylethylene) mit Y - Struktur Makromere der Struktur



Σ = Polymere Brückensegmente auf Basis von Acrylsäure, C₄- bis C₁₂-Acrylsäurederi-
 vaten, C₃- bis C₂₁-Allylver-
 bindungen, C₈- bis C₁₄-Diacyrlaten, C₇- bis C₁₈-Diallylverbindungen, C₄- bis C₁₀-Dienen, C₉- bis C₁₅-Dime-
 thacrylaten, C₇- bis C₁₀-Divinylverbindungen, C₃- bis C₁₆-Mono-vinylverbindungen, C₁₂- bis C₁₇-Polyacrylaten,

EP 0 787 750 A2

C₁₅- bis C₂₁- Polymethacrylaten und/oder C₉- bis C₁₂-Triallylverbindungen

sind, wobei der Anteil der polymeren Brückensegmente in den Poly(alkylethylenen) mit H- oder Y-Struktur 0,1 bis 5 Masse% beträgt.

2. Strukturisomere Poly(alkylethylene) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die strukturisomeren Polyalkylethylenen durch folgende Strukturkombinationen mit den Substituenten R₁ bis R₅ definiert werden :
 - a) R₁ = R₃ = R₄ = C₂H₅ und R₂ = R₅ = H
 - b) R₁ = R₃ = C₂H₅, R₂ = R₄ = R₅ = H und t/u = 1,2 bis 32
 - c) R₁ = R₃ = R₄ = i-C₄H₉ und R₂ = R₅ = H
 - d) R₁ = R₃ = i-C₄H₉, R₂ = R₄ = R₅ = H und t/u = 1,2 bis 32
 - e) R₁ = R₃ = i-C₄H₉, R₂ = R₅ = H, R₄ = n-C₄H₉ und t/u = 0,03 bis 3
 - f) R₁ = R₃ = R₄ = CH₃ und R₂ = R₅ = H
 - g) R₁ = R₃ = CH₃, R₂ = R₄ = R₅ = H und t/u = 1,2 bis 32
 - h) R₁ = R₃ = CH₃, R₂ = R₅ = H, R₄ = Cl und t/u = 0,03 bis 5
3. Strukturisomere Poly(alkylethylene) nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Poly(alkylethylene) mit H- und Y-Struktur Mischungen der strukturisomeren Poly(alkylethylene) nach Anspruch 2 sind.
4. Strukturisomere Poly(alkylethylene) nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der ψ - Index $2,5 \cdot 10^{-3}$ bis $6 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol·grad) beträgt.
5. Strukturisomere Poly(alkylethylene) nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die polymeren Brückensegmente Ξ aus Sequenzen mit Monomereinheiten aus Monovinylverbindungen zu Anteilen von 1,5 bis 5 Masse%, aus Sequenzen mit Monomereinheiten aus Divinylverbindungen zu Anteilen von 0,1 bis 2 Masse%, aus Sequenzen mit Monomereinheiten aus Allylverbindungen zu Anteilen von 0,2 bis 4,5 Masse%, aus Sequenzen mit Monomereinheiten aus Diacrylaten zu Anteilen von 0,1 bis 1,6 Masse%, aus Sequenzen mit Monomereinheiten aus Polyacrylaten zu Anteilen von 0,1 bis 1,2 Masse%, aus Sequenzen mit Monomereinheiten aus Acrylsäure und/oder Acrylsäurederivaten zu Anteilen von 0,2 bis 1,8 Masse%, aus Sequenzen mit Monomereinheiten aus Diallylverbindungen zu Anteilen von 0,2 bis 1,8 Masse%, aus Sequenzen mit Monomereinheiten aus Dimethacrylaten zu Anteilen von 0,1 bis 1,6 Masse%, aus Sequenzen mit Monomereinheiten aus Dienen zu Anteilen von 0,1 bis 1,6 Masse%, aus Sequenzen mit Monomereinheiten aus Polymethacrylaten zu Anteilen von 0,1 bis 1,2 Masse% und/oder aus Sequenzen mit Monomereinheiten aus Triallylverbindungen zu Anteilen von 0,1 bis 1,4 Masse% bestehen.
6. Mischungen aus Poly(alkylethylenen), dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungen aus 3 bis 97 % Poly(alkylethylenen) mit H- und Y-Struktur nach Anspruch 1 bis 5, 97 bis 3 % nichtmodifizierten Poly(alkylethylenen), 0,5 bis 45 % üblichen Hilfsstoffen, insbesondere von 0,01 bis 0,6 Masse% phenolischen Antioxidantien, 0,01 bis 0,6 % Verarbeitungsstabilisatoren auf Basis von Phosphiten, 0,01 bis 0,6 % Hochtemperaturstabilisatoren auf Basis von Disulfiden und Thioäthern und 0,01 bis 0,8 % sterisch gehinderten Aminen (HALS) und gegebenenfalls 0,1 bis 1 % Antistatika, 0,2 bis 3 % Pigmenten, 0,05 bis 1 % Nukleierungsmitteln, 5 bis 40 % Füllstoffen, 2 bis 20 % Flamm- schutzmitteln und/oder 0,001 bis 1 % Verarbeitungshilfsmitteln, bestehen und einen ψ - Index von $2 \cdot 10^{-3}$ bis $7,8 \cdot 10^{-3}$ (kJ/mol·grad) besitzen.
7. Verfahren zur Herstellung von strukturisomeren Poly(alkylethylenen) nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Poly(C₁- bis C₄-alkylethylene), bevorzugt unter kontinuierlicher Prozeßführung,
 - in einem ersten Reaktionsschritt als pulverförmige Mischungen mit 0,02 bis 5 Masse% Acrylsäure, Acrylsäurederivaten, Allylverbindungen, Diacrylaten, Diallylverbindungen, Dienen, Dimethacrylaten, Divinylverbindungen; Monovinylverbindungen, Polyacrylaten, Polymethacrylaten und /oder Triallylverbindungen in Wirbelschicht, bevorzugt unter inerten Bedingungen, bei 300 bis 500 K, gegebenenfalls in Gegenwart von zusätzlichen üblichen Hilfsstoffen, insbesondere von 0,01 bis 0,6 Masse% phenolischen Antioxidantien, 0,01

EP 0 787 750 A2

bis 0,6 Masse% Hochtemperaturstabilisatoren auf Basis von Disulfiden und Polyäthern, 0,01 bis 0,6 % Verarbeitungsstabilisatoren auf Basis von Phosphiten und/ oder 0,01 bis 0,8% sterisch gehinderten Aminen (HALS), 0,1 bis 1% Antistatika, 0,2 bis 3% Pigmenten, 0,05 bis 1% Nukleierungsmitteln, 5 bis 40% Füllstoffen, 2 bis 20% Flammenschutzmitteln und/oder 0,001 bis 1% Verarbeitungshilfsmitteln, bevorzugt in Wirbelschichtreaktoren mit kontinuierlichem Produkteintrag und Produktaustrag, einer ionisierenden Strahlung einer Energie von 150 bis 10000 KeV bei einer Bestrahlungsdosis von 0,5 bis 80 KGy, insbesondere durch Nuklidbestrahlungsanlagen mit Kobalt-60 als Strahlenquellen, durch Elektronenbeschleuniger vom Cockroft-Walton-Typ mit Strahlstromenergien von 300 bis 4500 KeV oder durch Elektronenbeschleuniger vom Linearbeschleunigertyp mit Strahlstromenergien von 1000 bis 10000 KeV, ausgesetzt werden, und

- in einem zweiten Reaktionsschritt eine thermische Behandlung der bestrahlten pulverförmigen Mischungen bei 380 bis 550 K, insbesondere in Extrudern bei Temperaturen im Bereich von 410 bis 550 K und bei Reaktionszeiten von 2 bis 10 Minuten oder in fester Phase bei Temperaturen im Bereich von 380 bis 500 K bei Reaktionszeiten von 5 bis 60 Minuten, erfolgt, wobei vor der thermischen Behandlung gegebenenfalls zusätzlich übliche Stabilisatoren in Konzentrationen von 0,01 bis 0,6% zugesetzt werden können.

8. Verfahren zur Herstellung von strukturisomeren Poly(alkylethylenen) nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Poly(C₁- bis C₄-alkylethylene), in der Schmelze im Extruder, bevorzugt unter inerten Bedingungen,

- in einer ersten Reaktionsstufe mit 0,01 bis 3 Masse% Acylperoxiden, Alkylperoxiden, Hydroperoxiden und/oder Perestern, die entweder im Innenmischer auf die Poly(alkylethylene) aufgetrommelt und gemeinsam dosiert werden oder als Lösung in die Poly(alkylethylen)-Schmelze in Zone 2 bis 4 des Extruders dosiert werden, zur Umsetzung gebracht werden, und

- in einer zweiten Reaktionsstufe mit 0,01 bis 5 Masse% Acrylsäure bzw. Acrylsäurederivaten, Allylverbindungen, Diacrylaten, Diallylverbindungen, Dienen, Dimethacrylaten, Divinylverbindungen; Monovinylverbindungen, Polyacrylaten, Polymethacrylaten und /oder Triallylverbindungen in Gegenwart von 0,001 bis 3,0 Masse% Acylperoxiden, Alkylperoxiden, Hydroperoxiden und/oder Perestern, und gegebenenfalls üblichen Hilfsstoffen, insbesondere von 0,01 bis 0,6 Masse% phenolischen Antioxidantien, 0,01 bis 0,6 Masse% Hochtemperaturstabilisatoren auf Basis von Disulfiden und Polyäthern, 0,01 bis 0,6 % Verarbeitungstabilisatoren auf Basis von Phosphiten und/ oder 0,01 bis 0,8% sterisch gehinderten Aminen (HALS), 0,1 bis 1% Antistatika, 0,2 bis 3% Pigmenten, 0,05 bis 1% Nukleierungsmitteln, 5 bis 40% Füllstoffen, 2 bis 20% Flammenschutzmitteln und/oder 0,001 bis 1% Verarbeitungshilfsmitteln bei Temperaturen von 140 bis 320 °C zur Umsetzung gebracht werden, wobei Radikalbildner und Monomere über getrennte Dosiereinrichtungen und/oder gemeinsam als Lösung in die Poly(alkylethylen)-Schmelze in Zone 3 bis 6 des Extruders, gegebenenfalls mit einem weiteren Poly(alkylethylen)- Anteil, dosiert werden.

9. Verfahren zur Herstellung von strukturisierbaren Poly(alkylethylenen) nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Poly(C₁- bis C₄-alkylethylene), bevorzugt unter kontinuierlicher Prozeßführung, als feinteilige Pulver, bevorzugt unter inerten Bedingungen,

- in der ersten Verfahrensstufe bei 290 K bis 500 K in Reaktoren mit Umwälzeinrichtungen und Kreislaufträgergasführung einer Sorption mit 0,05 bis 3 Masse% Acylperoxiden, Alkylperoxiden, Hydroperoxiden und/oder Perestern sowie 0,05 bis 5 Masse% Acrylsäure, Acrylsäurederivaten, Allylverbindungen, Diacrylaten, Diallylverbindungen, Dienen, Dimethacrylaten, Divinylverbindungen, Monovinylverbindungen, Polyacrylaten, Polymethacrylaten und/oder Triallylverbindungen die über Verdampfungseinrichtungen in den Trägergasstrom eingebracht wurden, unterzogen werden, und

- in einer zweiten Verfahrensstufe die pulverförmige Mischung, gegebenenfalls unter Zusatz üblicher Hilfsstoffen, insbesondere von 0,01 bis 2,5% Stabilisatoren, 0,1 bis 1% Antistatika, 0,2 bis 3% Pigmenten, 0,05 bis 1% Nukleierungsmitteln, 5 bis 40% Füllstoffen, 2 bis 20% Flammenschutzmitteln und/oder 0,001 bis 1% Verarbeitungshilfsmitteln, in der Einzugszone von Schneckenmaschinen, insbesondere von Doppelschneckenextrudern oder Einschneckenextrudern mit Plungerschnecke, auf die Zerfallstemperatur des Radikalbildners erwärmt und nachfolgend bei Reaktionstemperaturen von 415 K bis 595 K aufgeschmolzen und granuliert wird.

10. Verfahren zur Herstellung von strukturisomeren Poly(alkylethylenen) nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Poly(alkylethylene) Poly(ethylethylene) mit Glastemperaturen von 242 bis 250 K und Molmassen (M_w) im Bereich von $2 \cdot 10^4$ bis $3 \cdot 10^6$, Poly(ethylethylen-co-ethylen)-Copolymere mit Ethylen-Anteilen im Copolymer von 3 bis 45 Mol %, Poly(ethyl-ethylen-co-methylethylen)-Copolymere mit einem Methylethylen-Anteil im Copolymer von 3 bis 97 Mol %, Poly(isobutylethylene) mit Glastemperaturen von 295 bis 303 K und Dichten im Bereich von 0,813 bis 0,832 g/cm³ bei 25 °C, Poly(isobutyl-ethylen-co-n-butylethylen)-Copolymere mit einem n-Butylethy-

EP 0 787 750 A2

lenanteil von 3 bis 97 Mol %, Poly(isobutylethylen-co-ethylen)-Copolymere mit einem Ethylenanteil im Copolymer von 3 bis 45 Mol%, Poly(methylethylene) mit Glas-temperaturen im Bereich von 259 bis 266 K und Molmassen (M_w) im Bereich von $1 \cdot 10^5$ bis $8 \cdot 10^6$ und/oder Poly(methylethylen-co-ethylen)-Copolymere mit einem Ethylenanteil im Copolymer von 3 bis 45 Mol % eingesetzt werden.

5

11. Anwendung von strukturisomeren Poly(alkylethylenen) nach Anspruch 1 bis 5 sowie von Mischungen nach Anspruch 6 zur Herstellung von Folien, Platten, Beschichtungen, Rohren, Hohlkörpern und Schaumstoffen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55